Ueber die

n-Oxychlorphosphine

des Dipropylamins, des Diisobutylamins und des Diamylamins.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Max Gmeiner,

Apotheker aus Dresden.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis**.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0231

Einleitung.

Von denjenigen Verbindungen, die sich von secundären aliphatischen Aminen durch Ersetzung des Iminwasserstoffes derselben durch anorganische Radicale ableiten, sind die von Geuther[1] entdeckten Nitrosamine am längsten bekannt.

Er erhielt das Nitrosodiäthylamin oder Diaethylnitrosamin $(C_2H_5)_2N.NO$ durch Destillation einer neutralen Lösung von einem Diäthylaminsalz mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit.

Später wurde es von Franchimont[2] und Romburgh[3] auch durch Erhitzen von Diäthylaminnitrat erhalten.

Die Homologen dieser Verbindung sind alsdann von verschiedenen Seiten bearbeitet worden.

Renouf[4] hatte das Nitrosodimethylamin

$$(CH_3)_2N.NO$$

durch Behandlung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von salzsaurem Dimethylamin mit Natriumnitrit

[1] Annalen 128, 151. Jahresberichte für Fortschritte der Chemie. (Giessen) 1871, 695.

[2] Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 2, 95.

[3] ebenda, 5, 249.

[4] Ber. der D. Chem. Ges. 13, 2770.

und nachfolgender Destillation erhalten. Nach dem Ansäuren des Destillates mit Schwefelsäure und nochmaliger Destillation wurde das freie Nitrosodimethylamin durch kohlensaures Kali abgeschieden, also analog der Geuther'schen Methode.

Romburgh[1] stellte dieselbe Verbindung durch Erhitzen von schwach sauer reagirendem Dimethylaminnitrat auf 170° dar. Dieselbe zeigte basische Eigenschaften. Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Base wurde das salzsaure Nitrosodimethylamin erhalten.

Das Nitrosodipropylamin: $(C_3H_7)_2N.NO$ wurde von Siersch[2] bei dem Versuche der Ueberführung des Aethylalkohols in Propylalkohol durch Zufall neben Propylalkohol etc. bei der Behandlung von salzsaurem Dipropylamin mit salpetersaurem Silber (nach Linnemann) aufgefunden. Auch das Nitrosodibutylamin[3]: $(C_4H_9)_2N.NO$ ist bekannt.

Die Nitroderivate der secundären aliphatischen Amine sind von Franchimont zuerst erhalten worden. Die Darstellung derselben erfolgte meist durch Behandlung von α-Harnstoffnitraten der genannten Amine mit höchst concentrirter reiner Salpetersäure. So erhielt er aus dem Nitrate des α-Dimethylharnstoffes das Nitrodimethylamin[4]: $(CH_3)_2N.NO_2$; aus dem Nitrate[5] des α-Diäthylharnstoffes das Nitrodiäthylamin: $(C_2H_5)_2N.NO_2$.

Die salpetersauren Lösungen wurden mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und die freien Nitramine mit Aether extrahirt.

Das Nitrodimethylamin stellte er noch auf ähnliche Weise aus Dimethylacetamid und Salpetersäure dar[6], und

---

[1] Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 5, 248.

[2] Annalen 144, 144.

[3] Ladenburg, Ber. der D. Chem. Ges. 12, 949.

[4] Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 2, 123.

[5] ebenda 6, 149.

[6] ebenda 2, 343.

endlich durch Erhitzen von Methylnitramin mit alkoholischem Kali und Jodmethyl[1].

Romburgh[2] erhielt dieselbe Verbindung leicht durch Auflösen von Sulfophenyldimethylamid in Salpetersäure.

Das Nitrodipropylamin: $(C_3H_7)_2N.NO_2$[3] wurde von Thomas aus dem Silbersalz des Propylnitramins durch Behandlung mit Propyljodid gewonnen. Nach der Auffindung der Nitroso- und Nitroderivate der secundären aliphatischen Amine gelang es Wurtz, auch die einfachen Radicale, wie z. B. Cl. in diese Amine einzuführen. Die Darstellung der Chloramine erfolgte durch Behandlung der salzsauren Salze der betreffenden Amine mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium.

Die resultirenden Verbindungen, das Dipropylchloramin: $(C_3H_7)_2NCl$,[4] das Diisobutylchloramin: $(C_4H_9)_2NCl$,[5] und das Diamylchloramin: $(C_5H_{11})_2NCl$[6] sind von seinem Schüler Berg näher untersucht worden.

Raschig[7] erhielt später das Joddimethylamin $(CH_3)_2NJ$ durch Versetzen von salzsaurem Dimethylamin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium und weiterer Behandlung mit Natronlauge.

Durch R. Behrend sind dann die Radicale der Schwefelsäure und des Sulfurylchlorides in die genannten Amine eingeführt worden.

So stellte er das Dimethylamidosulfonchlorid oder Dimethylamidosulfurylchlorid: $SO_2<^{N(CH_3)_2}_{Cl}$[8] und das

---

[1] Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, Franchimont und Klobbie, 7, 355.

[2] Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 9.

[3] ebenda 9, 79.

[4] Bulletin de la société chimique, (Paris), II, 26. 188.

[5] ebenda III, 7, 545.

[6] ebenda III, 3, 689.

[7] Annalen 230, 223.

[8] Ber. der D. Chem. Ges. 14, 1810 b.

Diäthylamidosulfurylchlorid: $SO<^{N(C_2H_5)_2}_{Cl}$ [1] dar, indem er das Sulfurylchlorid auf die salzsauren Salze der betreffenden Amine einwirken liess. Aus genannten Chloriden erhielt er durch Kochen mit Wasser die betreffenden Sulfaminsäuren, z. B. die Dimethylsulfaminsäure:

$$SO_2<^{N(CH_3)_2}_{OH.}$$ [2]

Indem er das Sulfurylchlorid direct auf die freien Amine wirken liess, gelangte er zu dem Tetramethylsulfamid: [3] $[(CH_3)_2N]_2SO_2$ und dem Tetraäthylsulfamid: [4]

$$[(C_2H_5)_2N]_2SO_2.$$

Endlich erhielt er noch ein gemischtes Sulfamid, das Dimethyldiaethylsulfamid: $SO_2<^{N(CH_3)_2}_{N(C_2H_5)_2}$, [5] durch Einwirkung von Dimethylamidosulfurylchlorid auf freies Diäthylamin.

Während alle diese genannten Verbindungen mehr oder weniger dem Zufall ihre Entstehung verdanken oder von den Typen und Radicaltheorie geleitet aufgefunden wurden, führte nun in neuerer Zeit A. Michaelis an der Hand des periodischen Systems den Nachweis, dass nicht nur die bisher genannten anorganischen Radicale, sondern auch eine grosse Anzahl anderer aus fast allen Reihen des periodischen Systems sich in die aliphatischen secundären Amine einführen lassen.

Die nächsten Arbeiten über dieses Gebiet handeln über die Sulfide und Disulfide, die Thio- und die Dithioverbindungen der aliphatischen secundären Amine.

A. Michaelis und K. Luxembourg [6] gelang es,

---

[1] Ber. der D. Chem. Ges. 15, 1612 b.
[2] ebenda 15, 1613.
[3] ebenda 14, 722 a.
[4] Annalen 222, 116—136
[5] oder Ref. der Ber. der D. Chem. Ges. 17, 9.
[6] Ber. der D. Chem. Ges. 28, 165.

das Dithiodimethylamin: $[(CH_3)_2N]_2S_2$ und das Dithiodiäthylamin $[(C_2H_5)_2N]_2S_2$ durch Eintragung von einem Moleküle Einfach-Chlorschwefel in eine ätherische, stark abgekühlte Lösung von vier Molekülen der betreffenden Amine zu erhalten.

Ferner stellten dieselben Chemiker[1] durch Behandlung von vier Molekülen Diäthylamin mit einem Molekül Zweifach-Chlorschwefel das N-Thiodiäthylamin

$$[(C_2H_5)_2N]_2S$$

dar, über welches auch F. Lengfeld und J. Stieglitz[2] berichten. Die angeführten Verbindungen und deren Homologe wurden später von M. Schulz[3] genauer untersucht.

An diese Verbindungen schliesst sich noch das N-Thionyldiäthylamin an, $[(C_2H_5)N]_2SO$, das von Schindler[4] durch Einwirkung von einem Molekül Thionylchlorid auf vier Moleküle Diäthylamin erhalten wurde.

In neuerer Zeit[5] wurde endlich nachgewiesen, dass sich auch Radicale des Phosphortrichlorides, des Phosphorsulfochlorides, des Arsentrichlorides, des Bortrichlorides und des Siliciumtetrachlorides in die aliphatischen secundären Amine einführen lassen.

Auf Rath von Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich versucht, das Radical des Phosphoroxychlorides $POCl_2$ in genannte Amine einzuführen, indem ich Phosphoroxychlorid auf eine Reihe dieser Amine einwirken liess.

Die erste Verbindung dieser Art, das primäre Diäthylamin-N-oxychlorphosphin $[C_2H_5)_2N—POCl_2$ ist bereits von Werner[6] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine ätherische Lösung des Diäthylamins

[1] Ber. der D. Chem. Ges. 28, 1016.
[2] ebenda 28, 575.
[3] ebenda 28, 1016.
[4] Dissert. Rostock, 1896.
[5] Ber. der D. Chem. Ges. 29, 710.
[6] ebenda 29, 710.

erhalten worden; auf analoge Art stellte ich die höheren Homologen dieser Verbindung dar und unterzog dieselben alsdann einer eingehenden Untersuchung.

Was die Nomenclatur der zu besprechenden Verbindungen anbelangt, so hat A. Michaelis[1], um eine einheitliche Benennung herbeizuführen, zum Unterschied von den wirklichen Chlor- und Oxychlorphosphinen, also jenen Vebindnngen, bei denen die Reste von PCl_3 und $POCl_3$ an Kohlenstoff gebunden sind, diejenigen Verbindungen, bei denen genannte Reste an Stickstoff gebunden, N-Chlorphosphine und N-oxychlorphosphine genannt.

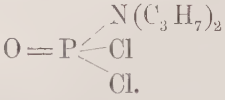
Man unterscheidet also, je nach der Substitution von ein oder zwei Chloratomen, primäre und secundäre N-oxychlorphosphine, während bei der Substitution aller drei Chloratome tertiäre N-phosphinoxyde erhalten werden.

[1] Ber. der D. Chem. Ges. 27, 2556.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Dipropylamin.

Dipropylamin-n-oxychlorphosphin.



P. Otto[1] stellte das primäre Diphenylamin-n-oxychlorphosphin durch 12stündiges Erhitzen von einem Molekül trocknem Diphenylamin und zwei Molekülen Phosphoroxychlorid im Schiessrohr auf 160° dar. Wie in der Einleitung erwähnt, erhielt ich die entsprechenden aliphatischen n-oxychlorphosphine durch directe Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine ätherische Lösung der betreffenden secundären Amine.

Zur Darstellung des primären Dipropylamin-n-oxychlorphosphins verfuhr ich, nachdem der Versuch einer directen Einwirkung beider Agentien eine wenig befriedigende Ausbeute ergeben hatte, in folgender Weise.

Zwei Moleküle Dipropylamin (40 g) in ca. 100 g wasserfreiem Aether gelöst, liess ich aus einem Scheidetrichter allmälig unter Umschwenken zu einer Lösung von etwas mehr als einem Molekül Phosphoroxychlorid

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1895.

(35,0 in cc. 200 g Aether), die sich in einem Kolben mit Sicherheitsrohr befand, zutropfen.

Die Reaction trat sofort ein unter Abscheidung von salzsaurem Dipropylamin. Da sich hierbei eine lebhafte Wärmeentwickelung bemerkbar machte, so musste für fortwährende Kühlung mit kaltem Wasser gesorgt werden. Nach einstündigem Stehen filtrirte ich das gebildete salzsaure Salz von der ätherischen Lösung ab, wusch mit wasserfreiem Aether wiederholt nach und schüttelte den ätherischen Auszug zur Entfernung des in Lösung gegangenen salzsauren Salzes und zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorides zweimal im Scheidetrichter mit Wasser aus.

Die erhaltene Lösung wurde mit Pottasche getrocknet, der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 170° C und und 80 mm Druck ging eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die noch durch Spuren von durch Zersetzung entstandenem salzsaurem Salz verunreinigt war. Der nochmaligen Destillation, diesmal bei 139° C. und 30 mm Druck unterworfen, erhielt ich nun die Flüssigkeit in reinem Zustande, und die nachfolgende Verbrennung ergab, dass sich das primäre Dipropylamin-n-oxychlorphosphin gebildet hatte.

Die Ausbeute betrug ungefähr 70%. Der Process erfolgt in einfacher Weise:

$$POCl_3 + 2(C_3H_7)_2NH =$$
$$OP=(C_3H_7)NCl_2 + (C_3H_7)_2NH.HCl.$$

Chlorbestimmung:

0,4086 g der angewandten Substanz ergaben 0,5325 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalt von 32,23% Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,2145 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 754 mm und einer Temperatur von

13 ° C = 12,5 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 6,81 % N.

Phosphorbestimmung:

0,4086 g angewandter Substanz ergaben 0,2090 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 14,05 % P.

Verbrennung:

0,1702 g der angewandten Substanz ergaben 0,2070 g CO_2 und 0,1028 g H_2O; entsprechend einem Gehalt von 33,17 % C und 6,69 % H.

Zusammenstellung:

Berechnet:	Gefunden:
C: 33,03 %	32,17 %
H: 6,42 %	6,69 %
6,42 %	6,81 %
P: 14,22 %	14,05 %
Cl: 32,57 %	32,23 %

Die Verbrennung dieser Verbindung sowie aller folgenden wurde mit einem Gemisch von Bleichromat und Kupferoxyd im offenen aber möglichst langen Rohr und möglichst langsam ausgeführt. Die Bestimmung von Chlor und Phosphor erfolgte in der üblichen Weise, indem die Substanz mit Salpetersäure und Silbernitrat im Schiessrohr vier Stunden auf 180 ° erhitzt wurde.

Das Dipropylamin-n-oxychlorphosphin ist ein an der Luft ziemlich beständiger Körper. Bei längerem Stehen an der Luft konnte ich eine sehr schwache Rothfärbung bemerken.

Von kaltem Wasser wird es nicht angegriffen, während durch längeres Kochen mit Wasser eine allmälige Zersetzung herbeigeführt wird. Die analogen N-Sulfochlorphosphine lassen sich, wie Hülsberg[1] nachgewiesen hat, mit Wasserdämpfen übertreiben.

Der Geruch ist intensiv pfefferartig.

Das specifische Gewicht beträgt bei 13 ° C. 1,1799,

[1] Ber. der D. Chem. G. 29, 710.

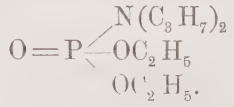
während als Brechungsindex die Zahl 1,4653 bestimmt wurde.

Das Dipropylamin-n-oxychlorphosphin ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig; auch in überschüssigem Dipropylamin ist es, wenn auch schwerer, löslich. Unzersetzt lässt es sich nur im Vacuum destilliren.

Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es in der Kälte ziemlich beständig.

Hieran anschliessend bemerke ich, dass es mir nicht gelungen ist, die Dipropylamin-n-phosphinsäure oder deren Salze zu erhalten. Da Alkalien in der Kälte auf das Dipropylamin-n-oxychlorphosphin kaum einwirken, bei Erwärmung jedoch Zersetzung unter Abscheidung des Amins eintritt, stellte ich anfangs Versuche mit alkoholischer Kalilauge an. Selbst nach nur schwacher Erwärmung stellte ich durch Nachweis von Phosphorsäure stattgefundene Zersetzung fest. Zu demselben Resultat gelangte ich durch spätere Versuche mit alkoholischem Ammoniak.

Dipropylamin-n-phosphinsäure-Aethylester.



Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dipropylamin-n-oxychlorphosphin in ätherischer Lösung.

Zu zwei Molekülen Natriumalkoholat, dargestellt durch Eintragung einer berechneten, molekularen Menge metallischen Natriums in überschüssigen, frisch über Calciumoxyd destillirten Alkokol, wurde ein Molekül in wasserfreiem Aether gelöstes Dipropylamin-n-oxychlorphosphin gegeben und die Mischung zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt.

Die Reaction erfolgte sofort, was durch Ausscheidung von Chlornatrium zu bemerken war.

Anfangs hatte ich versucht, den Ester durch directe Einwirkung von absolutem Alkohol auf das Dipropylamin-n-oxychlorphosphin zu erhalten, wobei jedoch, selbst bei höherer Temperatur, eine Einwirkung nicht constatirt werden konnte.

Nach dem Erkalten wurde die ätherische Lösung abfiltrirt und einige Male im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt, alsdann mit Pottasche getrocknet und nach Verdunstung des Aethers einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Der so erhaltene Ester stellte eine gelbliche Flüssigkeit dar von höchst aromatischem, an Birnenöl erinnernden Geruch und einem specifischen Gewicht von 0,9750 bei 14° C.

Stickstoffbestimmung:

0,2371 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 14° C. = 12,4 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 6,14 % N.

Phosphorbestimmung:

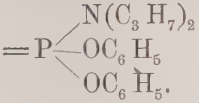
0,2840 g angewandter Substanz ergaben 0,1357 g $Mg_2P_2O_7$; entsprechend einem Gehalt von 13,34 % P.

Zusammenstellung:

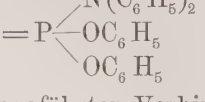
Berechnet:	Gefunden:
N: 5,91 %	6,14 %
P: 13,08 %	13,34 %.

Der Dipropylamin-n-Phosphinsäure-Aethylester ist leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol und Chloroform. Von kaltem Wasser kaum angegriffen, wird er durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Alkalien unter Zersetzung verseift.

Dipropylamin-n-phosphinsäure-Phenylester.



Schon früher waren durch Wallach und Heymer[1], später durch Schulze[2] ein Anilin-n-phosphinsäurephenylester erhalten worden. Später stellte Otto[3] den Diphenylamin-n-phosphinsäurephenylester dar:



Während diese angeführten Verbindungen mit aromatischen primären oder secundären Amin-Resten jedoch durch directe Einwirkung der betreffenden Chloride auf Phenol erhalten wurden, wollte mir die Darstellung der Ester mit aliphatischen secundären Amin-Resten auf diese Weise nicht gelingen. Analog dem soeben behandelten Aethylester trat selbst bei andauernder Einwirkung und Erhitzung eine Umsetzung nicht ein.

Erst durch mehrstündiges Kochen einer ätherischen Lösung von einem Molekül Dipropylamin-n-oxychlorphosphin mit zwei Molekülen Phenolnatrium gelang die Darstellung desselben ohne Schwierigkeit.

Die Reaction erfolgte erst allmälig. Nach längerem Kochen am Rückflusskühler filtrirte ich die nun chlorfreie Lösung und schüttelte dieselbe wiederholt mit Wasser aus. Nach Verdunstung des Aethers behandelte ich den so erhaltenen Ester nochmals mit kaltem Wasser, um eventl. vorhandenes freies Phenol zu entfernen.

Die Analyse des mehrere Tage im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Esters ergab folgende Resultate:

[1] Ber. der D. Chem. Ges. 1875.
[2] Inaug.-Dissert. Rostock 1894.
[3] Inaug.-Dissert. Rostock 1895.

Stickstoffbestimmung:

0,2468 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 755 mm und einer Temperatur von 17° C = 9,50 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 4,43 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N: 4,20 %	4,43 %.

Krystallisationsversuche, die ich unter Anwendung von Kältemischung etc. vornahm, blieben erfolglos. Zum Nachweis des Phenols bediente ich mich der Tribromphenolreaction; der Ester wurde mit alkoholischem Kali gekocht, der Alkohol möglichst verdampft und der Rückstand alsdann mit Wasser aufgenommen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure trat bei Zufügung von Bromwasser alsbald Tribromphenolbildung ein.

Der Dipropylamin-n-phosphinsäure-Phenylester ist in Aether und Alkohol, ebenso in Benzol leicht löslich. Wasser und Alkalien greifen ihn in der Kälte kaum an; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Das specifische Gewicht beträgt bei 14° C. = 1,1147.

Versuche zur Darstellung des secundären Dipropylamin-n-oxychlorphosphins und des Dipropylamin-n-phosphinoxydes.

Versuche, die A. Michaelis und v. Soden[1] zur Darstellung des Dianilin-n-oxychlorphosphins angestellt hatten, waren insofern erfolglos geblieben, als nur die Säure desselben erhalten werden konnte. Später stellte Schulze[2] diese Verbindung durch 48stündiges Erhitzen von zwei Molekülen salzsaurem Anilin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler dar. Das ent-

[1] Annalen 229, pag. 335.

[2] Inaug.-Dissert. Rostock 1894.

standene Gemisch von primärem und secundärem Anilin-n-oxychlorphosphin konnte alsdann durch Wasser getrennt werden.

Die Versuche zur Darstellung der analogen Verbindungen von Diphenylamin von Otto[1] erwiesen sich als vergeblich.

Um zu dem secundären n-oxychlorphosphin des Di-Propylamins zu gelangen, erhitzte ich zunächst ein Molekül primäres Dipropylamin-n-oxychlorphosphin mit zwei Molekülen Dipropylamin vier Stunden lang im Schiessrohr auf 135° C. Lässt man das Dipropylamin direct auf das Phosphoroxychlorid einwirken, so bildet sich zunächst die primäre Verbindung und durch die reichliche Ausscheidung von salzsaurem Salz wird die weitere Einwirkung von Dipropylamin sehr erschwert oder ganz verhindert, eine Erfahrung, die ich später auch bei Darstellungsversuchen der tertiären Verbindungen und des secundären Diisobutylamin-n-oxychlorphosphins gemacht habe.

Der Schiessröhreninhalt wurde mit wasserfreiem Aether extrahirt, wobei das gebildete salzsaure Dipropylamin zurückblieb. Die nähere Untersuchung des Auszuges ergab, dass derselbe aus unangegriffenem Dipropylamin-n-oxychlorphosphin, Spuren freien Dipropylamins und Zersetzungsproducten bestand, aus denen eine Isolirung des etwa gebildeten secundären Dipropylamin-n-oxychlorphosphins nicht möglich war.

Bei der Destillation im Vacuum erhielt ich zunächst geringe Mengen des primären Körpers, während bei höherer Temperatur unter Abscheidung von salzsaurem Dipropylamin totale Zersetzung des Kolbeninhaltes erfolgte.

Bei weiteren Versuchen im Schiessrohr constatirte ich, dass die Temperatur bis ungefähr 140° C. gesteigert werden kann, während zwischen 140—160° C. Zersetzung eintritt.

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1895.

Zur Darstellung des Dipropylamin-n-phosphinoxydes liess ich anfangs beide Agentien (etwas mehr als vier Moleküle Dipropylamin und ein Molekül Phosphoroxychlorid) direct durch Erhitzung im Schiessrohr auf einander einwirken, konnte jedoch kein chlorfreies Product erhalten.

Alsdann versuchte ich die Darstellung durch andauerndes Kochen einer ätherischen Lösung beider Agentien. Die Reaction trat allmälig ein unter Abscheidung von salzsaurem Dipropylamin. Nach wiederholtem Abfiltriren und weiterem Erhitzen erhielt ich endlich ein Product, welches zur Entfernung der letzten Spuren Chlors mit etwas überschüssigem Dipropylamin einige Zeit im Schiessrohr auf 135 ° erhitzt wurde.

Nach Extraction mit wasserfreiem Aether und Verdunstung desselben behandelte ich den Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Dipropylamins mit Essigsäure. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen des Productes im evacuirten Exsiccator hinterblieb eine klare, dickflüssige gelbe Substanz. Ein Versuch, dieselbe mit Wasserdämpfen überzutreiben, endete mit Zersetzung derselben, wie durch Nachweis von Phosphorsäure in dem über der Substanz befindlichen Wasser festgestellt werden konnte.

Die vorgenommene Verbrennung ergab eine bedeutende Differenz:

0,3104 g angewandter Substanz ergaben 0,6439 g CO_2 und 0,2245 g H_2O; entsprechend einem Gehalt von 56,57 % C und 8,02 % H.

Die Flüssigkeit war unlöslich in verdünnter Salzsäure, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wurde sie zerstört.

Versuche zur Darstellung von Doppelsalzen mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid führten zu keinem Resultate.

Die Destillation im Vacuum bei sehr verändertem Druck endete mit Zersetzung der Substauz. Die geringen

Mengen des Destillats bestanden aus Dipropylamin, das sich leicht durch seinen Geruch bemerkbar machte.

Gemischte tertiäre Phosphine.

Während die Darstellung eines Dipropylamin-n-phosphinoxydes nicht gelang, liessen sich die Chloratome des primären-n-oxychlorphosphins verhältnissmässig leicht durch andere organische Reste ersetzen, wie zum Beispiel durch die des Anilins, des P.-Toluidins und des Phenylhydrazins. Die resultirenden Verbindungen sind sämmtlich gut krystallisirende, sehr beständige Verbindungen.

Die Darstellung dieser angeführten tertiären Phosphine erfolgte bei allen auf gleiche Art, indem ich ein Molekül des primären N-oxychlorphosphins auf vier Moleküle der betreffenden basischen Verbindung direct, theils unter Erwärmung, einwirken liess.

Der Reactionsverlauf ist folgender:

$$O=P-N(C_3H_7)_2Cl_2 + 4\,C_6H_5.NH_2 = O=P\begin{cases} N(C_3H_7)_2 \\ NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + 2\,C_6H_5.NH_2.HCl.$$

Einwirkung von Anilin auf Dipropylamin-n-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases} N(C_3H_7)_2 \\ NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Vier Moleküle Anilin, welches vorher einer zweimaligen Fraction unterworfen wurde, mischte ich in einem grösseren Reagenscylinder mit einem Molekül Dipropylamin-n-oxychlorphosphin und erwärmte alsdann den Inhalt

zwei Stunden auf dem Wasserbade auf ca. 90 ° C. Nach dem Erkalten war derselbe zu einer weissen, festen Masse erstarrt, welche in einem Mörser zerrieben und mit lauwarmem Wasser zur Entfernung des gebildeten salzsauren Salzes ausgewaschen wurde. Alsdann gab ich den Rückstand auf einen Saugtrichter und spülte einige Male mit stark verdünnter Salzsäure nach.

Die so erhaltene amorphe Masse lösste ich in heissem Alkohol, aus welchem die Verbindung in Form schön ausgebildeter, reinweisser Nädelchen erhalten wurde. Dieselben wurden zur Entfernung anhaftender Mutterlauge auf Fliesspapier getrocknet und nochmals umkrystallisirt. Auf Thonplatten getrocknet zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 220 °.

Die nachfolgende Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,3165 g angewandte Substanz ergaben 0,7585 g CO_2 und 0,2300, g H_2O; entsprechend einem Gehalte von 65,34 % C und 8,05 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C: 65,26 %	65,34 %
H: 7,86 %	8,05 %.

Das Dipropylamindianilin-n-phosphinoxyd ist ein in weissen Nädelchen krystallisirender Körper, der in 96 procentigem, noch besser in absolutem Alkohol und Eisessig löslich, kaum löslich in Aether und unlöslich in Wasser war. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien erwies er sich als sehr beständig.

Zur Darstellung dieser Verbindung sowohl, wie der anderen gemischten Phosphine, die Anilin- oder Toluidinreste enthalten, ist Folgendes zu bemerken.

Anfangs hatte ich das Gemisch theils auf freier Flamme, theils auf dem Sandbade erhitzt und die erhaltene Schmelze in kaltes Wasser gegossen. Auf diese Weise erhielt ich zwar auch gut krystallisirende Körper, deren Schmelzpunkte jedoch bei wiederholten Darstellungen

Differenzen von 10—15 ° zeigten und deren Verbrennungszahlen durch erhöhten Gehalt an Kohlenstoff und verminderten Wasserstoffgehalt zu der Vermuthung Anlass gaben, dass diese Körper Gemische von z. B. Dipropylamindianilin-n-phosphinoxyd und tertiärem Anilin-n-phosphinoxyd waren; dass also bei einem Theil des gemischten tertiären Phosphins der Rest des secundären Amins abgespalten und dafür Anilin- oder Toluidinreste eingetreten waren.

Bei Darstellung des Dipropylamindiparatoluidin-n-phosphinoxydes, welches ich anfangs durch Schmelzen über freier Flamme und stärkeres Erhitzen zu erhalten suchte, wobei ich auch einen grösseren Ueberschuss von Paratoluidin angewandt hatte, gelang es mir, einen Körper zu erhalten, dessen Verbrennungszahlen, Stickstoffmenge und Schmelzpunkt (192 °) genau auf das von Rudert[1] erhaltene Orthophosphorsäureparatoluid stimmten.

Es folgt daraus, dass man die entsprechenden Mengen der Agentien möglichst im genauen molekularen Verhältniss bei Vermeidung zu hoher Erwärmung einwirken lassen muss.

Einwirkuug von Paratoluidin auf Dipropylamin-n-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases} N(C_3H_7)_2 \\ NH.C_6H_4.CH_3 \\ NH.C_6H_4.CH_3. \end{cases}$$

Die Darstellung erfolgte auf analoge Weise, wie bei der vorher beschriebenen Verbindung.

Vier Moleküle Paratoluidin wurden mit einem Molekül Dipropylamin-n-oxychlorphosphin eine Stunde auf dem Wasserbade auf 90 ° erhitzt, die erhaltene gelbliche feste

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

Masse zerrieben und mit Wasser ausgewaschen, bis sich der Rückstand chlorfrei erwies. Darauf extrahirte ich denselben mit Aether, um die harzartigen Beimengungen zu entfernen, und krystallisirte das zurückbleibende graue amorphe Pulver aus Alkohol um.

Nach dem Absaugen der Mutterlauge einer zweimaligen Krystallisation unterworfen, wurde das Dipropylamindiparatoluidin-n-phosphinoxyd in Form reinweisser seideglänzender Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 168° lag. Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1576 g angewandter Substanz ergaben 0,3870 g CO_2 und 0,1230 g H_2O; entsprechend einem Gehalt von 66,94 % C und 8,67 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,2046 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 756 mm und einer Temperatur von 16° C. = 20,80 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 11,79 % N.

Zusammenstellung:

Berechnet:	Gefunden:
C: 66,85 %	66,94 %
H: 8,36 %	8,67 %
N: 11,70 %	11,79 %.

Das Dipropylamindiparatoluidin-n-phosphinoxyd ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es beständig.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dipropylamin-n-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}N(C_3H_7)_2\\ NH.NH.C_6H_5\\ NH.NH.C_6H_5.\end{cases}$$

Zur Darstellung liess ich vier Moleküle frisch destillirtes Phenylhydrazin im Reagenscylinder direct auf ein

Molekül Dipropylamin-n-oxychlorphosphin ohne Erwärmung einwirken.

Nachdem die Masse unter Umschwenken gemischt war, was ziemlich schnell geschehen musste, trat die Reaction alsbald unter lebhafter Wärmeentwickelung ein; das zu hohe Ansteigen der Temperatur verhinderte ich durch Einstellen des Cylinders in kaltes Wasser. Die Mischung erstarrte nach Beendigung der Reaction zu einer gelblich gefärbten Masse, die in der Reibschale mit Wasser zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins wiederholt ausgewaschen wurde. Der Rückstand erwies sich chlorfrei.

Aus Alkohol umkrystallisirt, erhielt ich die Verbindung in Form sehr kleiner verfilzter Nädelchen, die unter dem Einfluss der Luft sich etwas gelblich färbten.

Der Schmelzpunkt lag bei 164 °.

Stickstoffbestimmung:

0,3024 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 755 mm und einer Temperatur von 17 ° C. = 51,5 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 19,63 % N.

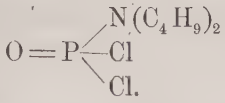
Gefunden:	Berechnet:
N: 19,63 %	19,39 %.

Das Dipropylamindiphenylhydrazin - n - phosphinoxyd ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, sehr schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

Bei einem zweiten Darstellungsversuch liess ich beide Reagentien in ätherischer Lösung während einstündigen Kochens aufeinander wirken, wodurch ich zu demselben Resultat, aber einer besseren Ausbeute gelangte.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Diisobutylamin.

Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin.



Zur Darstellung des primären Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin verfuhr ich in ähnlicher Weise wie bei der des Dipropylamin-n-oxychlorphosphin.

Zwei Moleküle Diisobutylamin (50,0) in ca. 150 g Aether gelöst, wurden allmälig mit etwas mehr als einem Molekül Phosphoroxychlorid (35 g in ca. 150 g wasserfreiem Aether gelöst) unter fortwährendem Umschwenken und Kühlung zusammengegeben.

Die Reaction erfolgte sofort unter Abscheidung salzsauren Diisobutylamins. Die Wärmeentwickelung war ziemlich intensiv, jedoch weniger heftig, als bei Darstellung der homologen Dipropylaminverbindung. Nach einstündigem Stehen wurde die ätherische Lösung vom salzsauren Salz abfiltrirt, dasselbe mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug mehrere Male im Scheidetrichter mit kaltem Wasser ausgeschüttelt.

Nachdem auf diese Weise das in Lösung gegangene salzsaure Salz und das überschüssige Phosphoroxychlorid vollständig entfernt war, hinterblieb nach Verdunstung des Aethers eine weisse Krystallmasse, die nach vollständigem Trocknen auf Thonplatten nochmals aus ca. 80 procentigem Alkohol umkrystallirt wurde.

Ich erhielt auf diese Weise die Verbindung in Form farbloser langer flacher Nadeln, die sich bei sehr langsamer Verdunstung des Lösungsmittels zu grossen tafelförmigen dicken Krystallen zusammensetzten.

Die Ausbeute an analysenreinem Material betrug ungefähr 70—80 %, während bei direkter Einwirkung nur eine solche von 60—65 % erhalten wurde.

Die nachfolgende Analyse zeigte, dass das erhaltene

Product das primäre Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin war, dessen constanter Schmelzpunkt bei 54° C. lag.

Stickstoffbestimmung I:

0,2609 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und einer Temperatur von 14° C. = 13 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 5,84 % N.

Stickstoffbestimmung II:

0,2595 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und einer Temperatur von 14° C. = 12 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 5,42 % N.

Verbrennung:

0,2466 g der angewandten Substanz ergaben 0,1676 g Wasser und 0,3546 g CO_2; entsprechend einem Gehalt von 7,54 % H und 39,21 % C.

Phosphorbestimmung:

0,2042 g der angewandten Substanz ergaben 0,0941 g $Mg_6P_2O_7$; entsprechend einem Gehalt von 12,87 % P.

Chlorbestimmung I:

0,2042 g der angewandten Substanz ergaben 0,2369 g AgCl; entsprechend einem Gehalt von 28,70 % Cl.

Chlorbestimmung II:

0,2394 g angewandter Substanz ergaben 0,2783 g AgCl; entsprechend einem Gehalt von 28,74 % Cl.

Zusammenstellung:

Berechnet:	Gefunden:
C: 39,02 %	39,21 %
H: 7,32 %	7,54 %
N I: 5,69 %	5,42 %
II:	5,84 %
P: 12,60 %	12,86 %
Cl I: 28,86 %	28,70 %
Cl II:	28,74 %.

Die Verbrennung wurde auf die vorher beschriebene Art ausgeführt.

Das Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin ist ein sehr beständiger Körper. Es besitzt einen sehr starken kampherartigen Geruch. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, schwerer in Diisobutylamin, während es in kaltem Wasser absolut unlöslich ist. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es zunächst und setzt sich als schweres gelbliches Oel zu Boden; bei andauerndem Kochen tritt allmälig Zersetzung ein.

Im luftverdünnten Raum ist es sehr schwierig, aber unzersetzt destillirbar; nicht an der Luft.

Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es sehr beständig.

Auch von dieser Verbindung gelang es mir nicht, die entsprechende Säure oder deren Salze zu erhalten.

Mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, ist die Bildung des Kalisalzes wohl wahrscheinlich. Da jedoch eine gleichzeitige weitere Zersetzung eintritt, so ist dessen Isolirung unmöglich. Die Zersetzung wurde durch Nachweis von Phosphorsäure constatirt.

Versuche mit alkoholischem Ammoniak verliefen ergebnisslos. Ich beabsichtigte, zunächst das Diisobutylamindiamin-n-phosphinoxyd oder Phosphorsäurediisobutylamindiamid

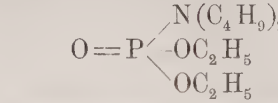
$$O=P\begin{cases}N(C_4H_9)_2\\NH_2\\NH_2,\end{cases}$$

also ein gemischtes tertiäres Phosphin, zu erhalten. Zu diesem Zwecke löste ich das Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin in alkoholischem Ammoniak, welchen ich durch Sättigung von absolutem Alkohol mit trocknem Ammoniakgas hergestellt hatte, und setzte eine grössere Menge wasserfreien Aether zu, wodurch die Ausscheidung des Chlorammoniums schneller befördert wurde.

Eine Reaction trat allmälig ein, wie die Abscheidung von reichlichen Mengen Chlorammonium zeigte. Liess ich beide Agentien ohne Erwärmung einwirken, so erhielt

ich nie ein chlorfreies Product, während durch Erwärmung, theils auch schon in der Kälte, Zersetzung eintrat, wie ich durch Nachweis von Phosphorsäure leicht feststellte.

Diisobutylamin-n-phosphinsäure-Aethylester.



Die Darstellungsweise dieser homologen Ester ist bei allen dieselbe.

Zwei Moleküle mit überschüssigem Alkohol dargestelltes Natriumalkoholat vermischte ich mit einem Molekül in wasserfreiem Aether gelöstes Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin und erwärmte die Mischung zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade.

Die Reaction erfolgte sofort unter Abscheidung von Chlornatrium. Nach dem Erkalten filtrirte ich vom Chlornatrium ab und schüttelte die ätherische Lösung mehrere Male mit Wasser aus. Ueber Pottasche getrocknet, erhielt ich nach Verdunstung des Aethers eine gelbliche Flüssigkeit, die einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde.

Der so erhaltene Aethylester besass einen eigenartig aromatischen, wenig intensiven Geruch; sein specifisches Gewicht betrug 0,9663 bei 14° C.

Verbrennung:

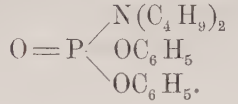
0,1920 g angewandter Substanz ergaben 0,3805 g CO_2 und 0,1865 g H_2O; entsprechend einem Gehalt von 54,06 % C und 10,78 % H.

Gefunden:	Berechnet:
C: 54,06 %	54,34 %
H: 10,78 %	10,56 %

Diisobutylamin-n-phosphinsäureäthylester ist eine klare, fast farblose Flüssigkeit, die sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform löst, in kaltem Wasser

aber unlöslich ist. Von Alkalien wird der Ester in der Kälte nur wenig angegriffen, beim Erhitzen jedoch unter Zersetzung verseift.

Diisobutylamin-n-phosphinsäure-Phenylester.



Zunächst versuchte ich die Darstellung dieses Esters auf directem Wege, indem ich zwei Moleküle frisch destillirten Phenols auf ein Molekül Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin einwirken liess. Letzteres löste sich leicht in Phenol und ich erhitzte nun die Lösung auf dem Oelbade mehrere Stunden auf eine Temperatur von 150—180 °, konnte jedoch, selbst bei höherer Temperatur, eine Einwirkung nicht feststellen.

Alsdann versuchte ich die Darstellung des Esters durch dreistündiges Erhitzen beider Agentien im Schiessrohr auf 160—180 °. Die Masse zeigte nach dem Erkalten eine dunkelbraune Farbe und intensiven Geruch nach Phenol.

Nach Extraction mit Aether, worin fast alles, ausser verkohlter Substanz, löslich war, hinterblieb nach Verdunstung desselben eine braune Flüssigkeit, die in der Hauptsache aus Phenol bestand. Ein Theil derselben, mit Wasser geschüttelt und mit Ammoniak und Magnesiumgemisch schwach erwärmt, ergab reichliche Mengen von Ammoniummagnesiumphosphat. Es war also eine vollständige Zersetzung eingetreten.

Durch Einwirkung von Phenolnatrium auf das Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin in Benzollösung gelang es mir endlich, den Ester zu erhalten. Zu diesem Zwecke erwärmte ich zunächst die entsprechenden Mengen von trocknem Phenol und metallischem Natrium in wasserfreiem Benzol, bis alles metallische Natrium in Natriumphenolat übergeführt war. Alsdann setzte ich die entsprechende

Menge des Phosphins zu und erhitzte die Mischung am Rückflusskühler so lange auf dem Wasserbade, bis die Umsetzung vollständig war. Jetzt wurde die Lösung von dem gebildeten Chlornatrium abfiltrirt, und nach Verdunstung des Benzols hinterblieb eine dickfliessende, zähe gelbliche Masse, die erst allmälig krystallinisch erstarrte.

Die erhaltenen Krystalle strich ich zur Entfernung anhaftenden Benzols auf Thonplatten. Durch nochmalige Krystallisation aus Aether erhielt ich die Verbindung in Form reinweisser federartiger Krystalle, deren Verbrennung ergab, dass der Ester sich wirklich gebildet hatte.

Stickstoffbestimmung:

0,3248 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 758 mm und einer Temperatur von 22 ° C. = 11,60 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 4,04 % N.

Verbrennung:

0,2400 g angewandter Substanz ergaben 0,5867 g CO_2 und 0,1732 g H_2O; entsprechend einem Gehalt von 66,66 % C und 8,00 % H.

Zusammenstellung:

Gefunden:	Berechnet:
C: 66,66 %	66,48 %
H: 8,00 %	7,76 %
N: 4,04 %	3,88 %.

Der Diisobutylamin-n-phosphinsäurephenylester hat einen Schmelzpunkt von 56 ° C., ist in Aether, Benzol, Alkohol und Chloroform leicht löslich, unlöslich in Wasser. Von verdünnten Alkalien in der Kälte wenig angegriffen, wird er beim Erhitzen unter Zersetzung verseift.

Versuche zur Darstellung des secundären Diisobutylamin-n-oxychlorphosphins und des Diisobutylamin-n-phosphinoxydes.

Diese Versuche wurden in ähnlicher Weise, wie bei den Dipropylaminverbindungen ausführlich angeführt war, angestellt. Die Temperatur konnte bei denselben auf ungefähr 170° gesteigert werden, während sich zwischen 180—190° der Inhalt der Schiessrohre zersetzte. Es gelang mir jedoch hier nicht, ein positives Resultat zu erhalten.

Bemerken will ich noch, dass man immer, aus bereits angeführten Gründen, von der primären Verbindung ausgehen muss und auf diese das Diisobutylamin einwirken lässt.

Auch hier versuchte ich zunächst durch andauerndes Kochen der primären Verbindung mit überschüssigem Diisobutylamin (etwas mehr als ein Molekül) in ätherischer Lösung ein chlorfreies Product zu erhalten. Jedoch erfolgte die Einwirkung merklich langsamer, als bei der entsprechenden Verbindung von Dipropylamin. Das nach Verdunstung des Aethers erhaltene Product wurde mit Diisobutylamin im Schiessrohr mehrere Stunden erhitzt, bis sich der Rückstand chlorfrei erwies; derselbe zeigte sich als zähfliessende dunkelgelbe Masse, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auch nach viermonatlichem Stehen in der Kälte zeigte das Product noch dieselbe Consistenz.

Bei dem Versuche, dasselbe im Vacuum bei sehr vermindertem Druck der fractionirten Destillation zu unterwerfen, trat unter Abscheidung von Diisobutylamin alsbald totale Zersetzung ein.

Gemischte tertiäre Phosphine.

Die Darstellungsart dieser Phosphine entspricht in der Hauptsache derjenigen der vorher angeführten tertiären Phosphine vom Dipropylamin. Auch hier sind die resultirenden Verbindungen gut krystallisirende, sehr beständige Körper.

Einwirkung von Anilin auf Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}N(C_4H_9)_2\\ NH.C_6H_5\\ NH.C_6H_5.\end{cases}$$

Zur Darstellung gab ich zu vier Molekülen frisch fractionirten Anilins ein Molekül Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin und erwärmte die Mischung in einem Kölbchen einige Zeit lang vorsichtig auf dem Sandbade. Nach dem Erkalten erhielt ich ein festes, etwas röthlich gefärbtes Product, welches zur Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins mit Wasser und stark verdünnter Salzsäure ausgewaschen wurde. Der amorphe weisse Rückstand erwies sich als chlorfrei und löste sich bei Erwärmung in 96procentigem Alkohol leicht auf, woraus er bei langsamer Verdunstung in schönen, noch etwas röthlich gefärbten, seideglänzenden Krystallen erhalten werden konnte. Nach dem Abtrocknen mit Filtrirpapier löste ich die Nädelchen in heissem Eisessig, aus welchem dieselben in derselben Krystallform, aber in reinweissem Zustande auskrystallisirten. Zur Entfernung des anhaftenden Eisessigs gab ich dieselben auf Thonplatten und trocknete sie mehrere Tage im evacuirten Exsiccator über Natronkalk. Ich erhielt so ein analysenreines Product, dessen Verbrennung folgende Resultate zeigte.

Verbrennung:

0,1684 g angewandter Substanz ergaben 0,1293 g H_2O und 0,4054 CO_2; entsprechend einem Gehalte von 8,64 % H und 66,88 % C.

Gefunden:	Berechnet:
C: 66,80 %	66,85 %
H: 8,64 %	8,64 %.

Das Diisobutylamindianilin-n-phosphinoxyd bildet reinweisse, seideglänzende Nadelbüschel, die in Alkohol und Eisessig löslich und unlöslich in Wasser. Sie besitzen einen Schmelzpunkt von 202 °. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien sind sie ziemlich beständig.

Einwirkung von Para-Toluidin auf Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases} N(C_4H_9)_2 \\ NH.C_6H_4CH_3 \\ NH.C_6H_4.CH_3. \end{cases}$$

Vier Moleküle trocknes Para-Toluidin erhitzte ich mit einem Moleküle Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin in einem grösseren Reagenscylinder eine Stunde auf dem Wasserbade auf 90 °. Nach Lösung beider Körper trat die Reaction allmälig ein; nach einer Stunde war die Mischung zu einer gelblich-weissen festen Masse erstarrt. Dieselbe wurde in der Reibschale mit Wasser und stark verdünnter Salzsäure mehreremale ausgewaschen und der amorphe, grau-weisse Rückstand, welcher sich als vollständig chlorfrei erwies, aus absolutem Alkohol, in welchem er bei Erwärmung leicht löslich war, umkrystallisirt. Nach dem Abtrocknen der Mutterlauge einer zweiten Krystallisation unterworfen, erhielt ich die Verbindung in Form höchst feiner, weisser Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 186 ° zeigten. Die nachfolgende Verbrennung der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

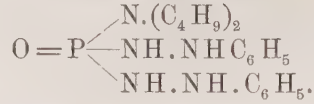
Verbrennung:

0,3438 g der angewandten Substanz ergaben 0,8601 g CO_2 und 0,2806 HO_2; entsprechend einem Gehalte von 68,23 % CO_2 und 9,07 % H.

Gefunden:	Berechnet:
C: 68,23 %	68,22 %
H: 9,07 %	8,79 %.

Diisobutylamindiparatoluidin-n-phosphinoxyd ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, kaum in Aether löslich, während es in Wasser vollständig unlöslich ist. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es in der Kälte nicht angegriffen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diisobutylamin-n-oxychlorposphin.



Zu vier Molekülen Phenylhydrazin gab ich ein Molekül Diisobutylamin-n-oxychlorphosphin und erwärmte das Gemisch ganz allmälig im Wasserbade. Hierbei trat in kurzer Zeit eine ziemlich lebhafte Reaction ein, wonach die Flüssigkeit zu einer zähen, gelben Masse erstarrte. Ueberlässt man beide Reagentien sich selbst, so tritt die Reaction auch ohne Erwärmung ein.

Zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins wurde die Masse mit Wasser tüchtig ausgewaschen. Den erhaltenen klebrigen Rückstand krystallisirte ich zur Entfernung und Trennung von anhaftenden Nebenproducten aus Aether um. Die erhaltenen Krystalle wurden nach Abtrocknung mit Fliesspapier nochmals aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so ein analysenreines Product, dessen Analyse folgende Resultate aufwies.

Verbrennung:

0,2238 g angewandter Substanz ergaben 0,1700 g

H_2O und 0,5052 g CO_2; entsprechend einem Gehalt von 8,44 % H und 61,57 % C.

Stickstoffbestimmung:

0,2096 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 755 mm und einer Temperatur von 18 ° C = 33,50 ccm N; entsprechend einem Gehalte von 18,33 % N.

Zusammenstellung:

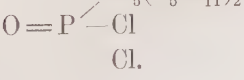
Berechnet:	Gefunden:
C: 61,69 %	61,57 %
H: 8,23 %	8,44 %
N: 18,00 %	18,33 %.

Diisobutylamindiphenylhydrazin-n-phosphinoxyd krystallisirt in weissen, langen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 168 ° liegt. Der Luft ausgesetzt nehmen dieselben eine gelbliche Farbe an. Sie sind leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Bei einem zweiten Darstellungsversuch liess ich beide Agentien in ätherischer Lösung auf einander wirken, wodurch ich zu demselben Resultat, wie bei direkter Einwirkung gelangte.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Diamylamin.

Diamylamin-n-oxychlorphosphin.



Zwei Moleküle (60 g) Diamylamin, in ccm 200,0 wasserfreiem Aether gelöst, liess ich auf etwas mehr als ein Molekül Phosphoroxychlorid (ccm. 35 g in 150,0 Aether) einwirken, indem ich erstere Lösung in kleinen Quantitäten unter fortwährendem Umschütteln der letzteren allmälig zersetzte.

Die Reaction trat alsbald ein; Kühlung war hierbei

unnöthig, da die Erwärmung eine nur wenig erhebliche war; überhaupt nimmt die Reactionsfähigkeit der höheren homologen secundären Amine dieser Reihe allmälig ab. Auch ist die Ausbeute eine wenig zufriedenstellende im Vergleich zu vorbesprochenen Verbindungen. Nach dem Erkalten wurde die ätherische Lösung abfiltrirt und das zurückbleibende salzsaure Salz nochmals mit Aether extrahirt. Zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorides schüttelte ich den Auszug mit Wasser im Scheidetrichter aus.

Nach Verdunstung des Aethers trocknete ich die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit einige Tage im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure. Die directe Einwirkung von Diamylamin auf Phosphoroxychlorid ist auch hier nicht zu empfehlen, da die Ausbeute an analysenreinem Material noch geringer war.

Um den Körper rein zu erhalten, wurde die Flüssigkeit im Vacuum bei 12 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei 150 ° C erhielt ich die Verbindung als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die noch durch geringe Mengen salzsauren Diamylamins verunreinigt war, welches sich durch theilweise Zersetzung der Substanz im Fractionskolben gebildet hatte. Durch nochmalige Destillation erhielt ich den Körper analysenrein. Da die Verbindung einen ziemlich hohen Siedepunkt hat und die Dämpfe derselben sich deshalb im Fractionskölbchen selbst leicht wieder condensiren, so umwickelte ich letzteren, um eine möglichst gleichmässige Erhitzung aller Theile desselben herbeizuführen, mit Asbestpapier.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung:

0,3115 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 758 mm und einer Temperatur von 13 ° C = 14,5 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 5,48 % N.

Verbrennung:

0,3085 g angewandter Substanz ergaben 0,4919 g CO_2 und 0,2219 g H_2O; entsprechend einem Gehalt von 43,50 ° C und 7,97 % H.

Phosphorbestimmung:

0,2146 g der angewandten Substanz ergaben 0,0848 g $Mg_2P_2O_7$; entsprechend einem Gehalt von 11,04 % P.

Chlorbestimmung:

0,3227 g der angewandten Substanz ergaben 0,3342 g AgCl; entsprechend einem Gehalt von 25,62 % Cl.

Zusammenstellung:

Gefunden:	Berechnet:
C: 43,50 %	43,79 %
H: 7,97 %	8,03 %
N: 11,04 %	11,31 %
P: 5,48 %	5,11 %
Cl: 25,62 %	25,91 %.

Das primäre Diamylamin-n-oxychlorphosphin, dessen specifisches Gewicht 1,0804 bei 13 ° beträgt und das einen Brechungsindex von 1,4648 hat, ist schon weniger beständiger Natur, als die vorbesprochenen homologen Verbindungen.

Schon während der Destillation im Vacuum überzog sich das Destillat mit einem feinen Salzhäutchen von salzsaurem Diamylamin. Der Luft und dem Sonnenlicht ausgesetzt, nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit eine gelbliche Farbe an. Der Geruch ist eigenartig, wenig hervortretend, aber unangenehm.

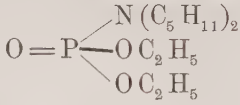
Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, wird von Wasser und verdünnten Alkalien in der Kälte wenig angegriffen. Beim Erhitzen tritt die Zersetzung leichter ein.

Auch von dieser Verbindung konnte ich die entsprechende Säure oder deren Salze nicht erhalten, auch die Darstellungsversuche eines secundären Diamylamin-n-oxychlorphosphins oder des Diamylamin-n-phosphinoxydes verliefen ergebnisslos.

Die Einwirkung der Agentien erfolgte im Allgemeinen viel langsamer, als bei den vorbesprochenen Versuchen.

Zu allen genannten n-oxychlorphosphinen ist zu bemerken, dass mit der Zunahme der Kohlenstoffatome die Siedepunkte steigen, die specifischen Gewichte hingegen fallen; dieselbe Beobachtung machte ich bei den Derivaten. z. B. den Aethyl- und Phenolestern.

Diamylamin-n-phosphinsäureäthylester.



Die Verbindung wurde nach der bereits bekannten Darstellungsart erhalten.

Zwei Moleküle mit überschüssigem, frisch über Calciumoxyd destillirtem Alkohol dargestellte Natriumalkoholat zerlegte ich mit der ätherischen Lösung eines Moleküls des primären Phosphins und kochte die Mischung zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die ätherische Lösung erwies sich chlorfrei. Der den Ester enthaltende Aether wurde vom Chlornatrium abfiltrirt, mit Wasser geschüttelt und auf bekannte Weise weiter behandelt. Ich erhielt den Ester in reinem Zustande als eine schwach gefärbte Flüssigkeit, deren Verbrennung folgendes Resultat ergab:

Verbrennung:

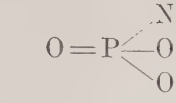
0,2584 g der angewandten Substanz ergaben 0,5438 g CO_2 und 0,2627 g H_2O; entsprechend einem Gehalt von 57,39 % C und 11,30 % H.

Gefunden:	Berechnet:
C: 57,39 %	57,34 %
H: 11,30 %	10,92 %.

Diamylamin-n-phosphinsäureäthylester ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Er besitzt einen wenig hervortretenden Geruch. Das specifische Gewicht beträgt 0,9508 bei 140 ° C.

Von kaltem Wasser kaum angegriffen, wird er beim Kochen zersetzt. Dasselbe geschieht durch Alkalien, die ihn in der Kälte wenig angreifen.

Diisobutylamin-n-phosphinsäure-Phenylester.



Die Darstellungsart entspricht jener des Diisobutylamin-n-phosphinsäurephenylesters, nur nahm ich zur Lösung statt des Benzols wasserfreien Aether, da der Ester sich von anhaftendem Benzol ziemlich schwer befreien liess.

Zwei Moleküle reines trocknes Phenolnatrium wurden mit einer ätherischen Lösung von Diamylamin-n-oxychlorphosphin so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, bis die Umsetzung vollständig war. Das Chlornatrium wurde abfiltrirt, mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug nochmals mit Wasser geschüttelt. Nach Verdunstung des Aethers behandelte ich den Rückstand nochmals mit Wasser, löste ihn in Aether und brachte nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers den so erhaltenen Ester in den Exsiccator. Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

Verbrennung:

0,2935 g angewandter Substanz ergaben 0,7268 g CO_2 und 0,2250 g H_2O; entsprechend einem Gehalt von 67,53 % C und 8,52 % H.

Gefunden:	Berechnet:
C 67,53 %	67,87 %
H 8,52 %	8,23 %.

Der Diamylamin-n-phosphinsäurephenylester ist in Aether, Benzol, Alkohol und Chloroform löslich. Von kaltem Wasser oder verdünnten Alkalien in der Kälte kaum angegriffen, tritt beim Erhitzen Zersetzung ein. Der

Ester ist eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation zu bringen war. Das specifische Gewicht beträgt 1,0600 bei 14 ° C.

Gemischte tertiäre Phosphine.

Einwirkung von Anilin auf Diamylamin-n-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}N(C_5H_{11})_2\\ NH.C_6H_5\\ NH.C_6H_5.\end{cases}$$

Vier Moleküle Anilin liess ich in einem Rundkölbchen auf ein Molekül primäres Diamylamin-n-oxychlorphosphin einwirken, indem ich das Gemisch über eine Stunde auf dem Wasserbade auf ccm. 90 ° erhitzte.

Die Reaction trat allmälig ein, wobei der Inhalt des Kölbchens zu einer weissen festen Masse erstarrte. Zur Entfernung des salzsauren Salzes mit Wasser ausgewaschen, hinterblieb ein grau-weisses, amorphes, chlorfreies Product, welches aus heissem, absolutem Alkohol unkrystallisirt wurde und alsdann einen Schmelzpunkt von 183 ° zeigte.

Stickstoffbestimmung:

0,2670 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und einer Temperatur von 19 ° C = 26 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 11,12 % N.

Phosphorbestimmung:

Die Bestimmung desselben wurde durch Glühen der Substanz mit Calciumoxyd bei Säurestoffzutritt im Rohre ausgeführt.

0,4263 g der angewandten Substanz ergaben 0,1256 g $Mg_2P_2O_7$; entsprechend einem Gehalte von 8,23 % P.

Gefunden:	Berechnet:
N: 11,12 %	10,85 %
P: 8,23 %	8,01 %.

Das Diamylamindianilin-n-phosphinoxyd krystallisirt in Form reinweisser kleiner Nädelchen und ist in absolutem Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es kaum angegriffen.

Einwirkung von P.-Toluidin auf Diamylamin-n-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases} N(C_5H_{11})_2 \\ NH.C_6H_4.CH_3 \\ NH.C_6H_4.CH_3. \end{cases}$$

Vier Moleküle Paratoluidin wurden mit einem Molekül primären Diamylamin-n oxychlorphosphins in einem Kölbchen einige Zeit auf dem Wasserbade auf 90 ° C. erhitzt, bis die Masse vollständig erstarrt war.

Nach dem Auswaschen des salzsauren P.-Toluidins hinterblieb auf dem Filter ein amorphes, gelblich weisses Pulver, dass aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Da die erhaltenen Nädelchen noch gelblich gefärbt waren, krystallisirte ich sie nach Abpressung der Mutterlauge nochmals aus 96 procentigem Alkohol und erhielt sie auf diese Weise vollständig rein weiss.

Der Schmelzpunkt lag bei 158 °. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten und gepulverten Substanz ergab folgendes Resultat:

Stickstoffbestimmung:

0,2566 g der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 756 mm und einer Temperatur von 190 ° C. = 23,30 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 10,38 % N.

Verbrennung:

0,2138 g der angewandten Substanz ergaben 0,1811 g H_2O und 0,5413 g CO_2; entsprechend einem Gehalt von 9,40 % H und 69,05 % C.

Zusammenstellung:

Gefunden:	Berechnet:
C: 69,05 %	69,40 %
H: 9,40 %	9,16 %
N: 10,38 %	10,12 %.

Das Diamylamindiparatoluidin-n-phosphinoxyd krystallisirt in feinen weissen Nädelchen, die in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. In Aether sind dieselben kaum löslich.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diamylamin-n-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases} N(C_5H_{11})_2 \\ NH.NH.C_6H_5 \\ NH.NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch directe Einwirkung von vier Molekülen reinen Phenylhydrazins auf ein Molekül Diamylamin-n-oxychlorphosphin. Die Reaction trat allmälig unter Wärmeentwicklung ein und wurde durch weiteres Erhitzen im Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Auswaschen des Phenylhydrazins (salzsauren) mit warmem Wasser hinterblieb eine gelbliche etwas harzige Masse, die zunächst aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die gesammelten Krystalle löste ich alsdann nochmals in absolutem Alkohol, aus welchem dieselben in Form langer weisser Nädelchen sich ausschieden. Auf Thonplatten getrocknet, zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 126°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Stickstoffbestimmung:

0,1375 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 769 mm und einer Temperatur von 13,5° C. = 19,50 ccm N; entsprechend einem Gehalt von 16,92 % N.

Gefunden:	Berechnet:
N: 16,92 %	16,79 %.

Die Krystalle des Diamylamindiphenylhydrazin-n-phosphinoxydes färbten sich bei längerem Einfluss der Luft etwas gelblich.

Sie lösten sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Chloroform und waren in Wasser unlöslich.

Mit verdünnten Alkalien in der Kälte behandelt, wurden dieselben kaum angegriffen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, als meinem hochverehrten Lehrer, sowie Herrn Dr. R. Störmer für seine freundliche und wirksame Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.